

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problems Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

⑬ BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift  
⑩ DE 44 29 165 A 1

⑳ Aktenzeichen: P 44 29 165.5

㉑ Anmeldetag: 17. 8. 94

㉒ Offenlegungstag: 22. 2. 96

⑤① Int. Cl.<sup>8</sup>:  
B 01 J 20/26

C 02 F 1/58

C 08 L 45/00

B 01 D 53/86

B 01 D 39/16

// C 08 F 32/08 (C 08 F  
232/08,210:00)

us 5853457

DE 44 29 165 A 1

⑦① Anmelder:

Hoechst AG, 65929 Frankfurt, DE

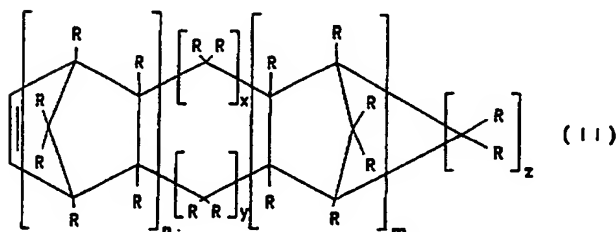
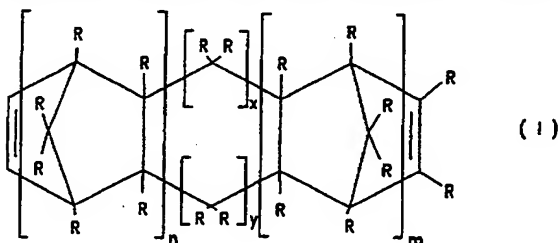
⑦② Erfinder:

Eysmond, Jörg von, Dr., 65719 Hofheim, DE; Osan,  
Frank, Dr., 65779 Kelkheim, DE; Schleicher, Andreas,  
Dr., 64683 Einhausen, DE

⑤④ Filtermaterial und Verfahren zur Entfernung von Ozon aus Gasen und Flüssigkeiten

⑤⑦ Die Erfindung bezieht sich auf ein Filtermaterial sowie ein Verfahren zur Entfernung von Ozon aus Gasen und Flüssigkeiten, bei welchem ein Gasstrom oder eine Flüssigkeit mit einem Filtermaterial aus einem ungesättigten Cycloolefinpolymer oder -copolymer mit wiederkehrenden Einheiten auf der Basis von Verbindungen der Formeln (I), (II) oder (III)

sind, in Kontakt gebracht wird. Das Filtermaterial kann bei allen ozonhaltigen Gasströmen und Flüssigkeiten verwendet werden. So findet es beispielsweise Anwendung bei der Beseitigung des bei der Sterilisation verwendeten oder aus einem Kopiergerät entstandenen Ozons, ferner zur Entfernung und Unschädlichmachung von Ozon in Flüssigkeiten.



worin die Rest R unabhängig v n inander Wasserstoffato-  
me, Halogenatome, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylgrupp n, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-Alkenyl-  
gruppen oder C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Arylgruppen b deuten und n, m, x, y  
und z gleich od r verschieden sind und 0, 1, 2, 3, 4 der 5

Di f lgend n Angaben sind den vom Anmeld r eingereichten Unt rlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 12. 95 508 068/187

7/31

## Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Filtermaterial sowie ein Verfahren zur Entfernung von Ozon aus Gasen und Flüssigkeiten, bei welchem ein Gasstrom oder eine Flüssigkeit mit einem Filtermaterial aus ungesättigten Cycloolefinhomo- oder copolymeren in Kontakt gebracht wird.

Es ist bekannt, daß bei elektrophotographischen Kopier- und Druckverfahren kleine Mengen von Ozon gebildet werden. Das entstehende Ozon wird von den verwendeten Geräten, beispielsweise Fotokopierer oder Laserdrucker, permanent in die Umgebungsluft abgegeben. Ozon belästigt nicht nur durch seinen Geruch, sondern wirkt auch in geringen Konzentrationen gesundheitsschädlich. Um hier Abhilfe zu schaffen, sind eine Vielzahl von Verfahren entwickelt worden, die die Entfernung des Ozons aus dem von derartigen Vorrichtungen freigesetzten Luftstrom beschreiben. Dabei wird das Ozon entweder zerstört oder chemisch oder physikalisch gebunden.

Bekannt ist die Zerstörung des Ozons durch Erhitzen oder durch Wechselwirkung mit einem Metallkatalysator (vgl. JP-60 197 223 und JP-60 19 115).

Nachteilig sind bei der thermischen Zerstörung des Ozons allerdings der Energiebedarf und die hohe Temperatur, die zur vollständigen Ozonzersetzung notwendig sind.

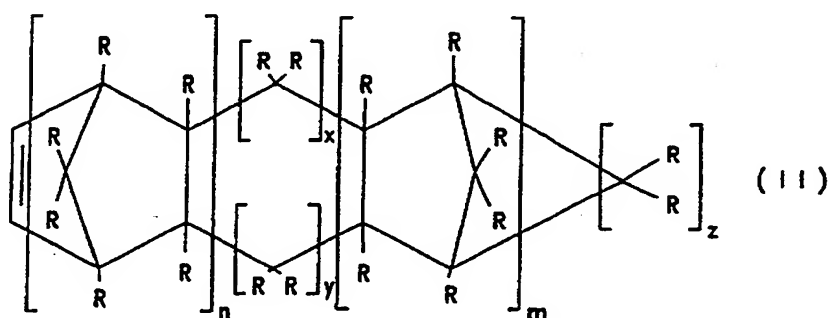
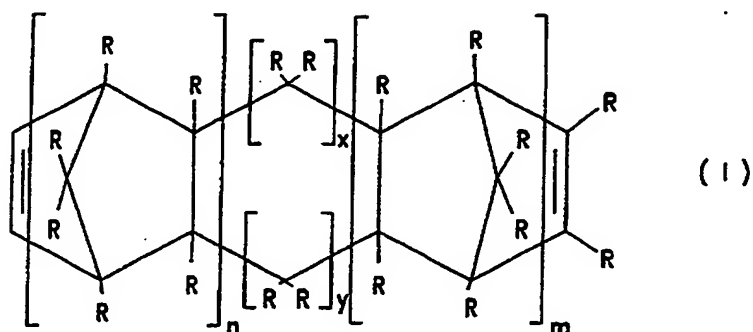
Ferner ist bekannt, den Gasstrom durch ein Filter zu leiten, in dem das Ozon katalytisch zersetzt wird (vgl. JP-58 081 425). Das Basismaterial des Filters ist mit einer oder mehreren Metallverbindungen, Metallen oder Legierungen, beispielsweise Eisen-, Mangan- oder Nickelverbindungen imprägniert, denen weiterhin eine Verbindung oder ein Metall aus der Gruppe der Edelmetalle, beispielsweise Palladium oder Platin, zugegeben wird. Diese Katalysatoren sind sehr teuer und haben meist nur eine begrenzte Lebensdauer, da solche heterogenen Katalysatoren durch verschiedene Katalysatorgifte schnell deaktiviert werden.

Bekannt ist auch ein Filter bestehend aus einem Trägermaterial aus Aluminiumoxid oder Aktivkohle, das mit ethylenisch ungesättigten Verbindungen imprägniert ist, die mit dem Ozon reagieren, (vgl. DE 37 28 802). Nachteilig ist, daß die Verbindungen, beispielsweise Terpene, je nach Trägermaterial in vielen Fällen flüchtig sind, also in geringen Mengen ausgetragen werden können und somit verloren gehen. Außerdem steht nur ein geringer Teil des Filtergewichtes als aktiver Bestandteil zur Verfügung.

Weiterhin ist ein Filter zur Ozonzersetzung bekannt, das aus einer Faserplatte besteht, deren Fasern einen ozonzersetzenden Katalysator enthalten (vgl. JP-03 270 718). Diese Fasern, die in einer bevorzugten Ausführungsform porös sind, bestehen aus einem Polymer mit einer der folgenden funktionellen Gruppen, die mit Ozon stark reagieren, z. B.  $-SH$ ,  $=S$ ,  $-NH_2$ ,  $=NH$ ,  $-CN$  und  $-OH$ . Als ozonzersetzende Katalysatoren werden Metalle wie Gold, Silber, Kupfer, Palladium, Eisen, Nickel, Kobalt und Mangan oder ihre Oxide sowie Tonerde und Kieselgur genannt. Die für die Herstellung des Filters benötigte Faser wird nach einem üblichen Spinnprozeß erhalten, wobei der Katalysator in der Spinnlösung dispergiert und nach dem Spinnen gleichmäßig in der Faser verteilt ist. Durch Zugabe eines zweiten Polymers, das mit dem ersten Polymer eine Phasentrennung hervorruft, und verschiedene Nachbehandlungen des Spinnproduktes erhält man eine poröse Phase, in der die Katalysatorpartikel enthalten sind. Die erhaltenen Fasern werden dann nach üblichen Methoden zu dem Filter konfektioniert. Abgesehen davon, daß die als geeignet angesehenen Polymeren nur en bloc genannt werden — offenbart ist ausschließlich Polyacrylnitril — ist die Herstellung der Filter umständlich und sehr aufwendig.

Aufgabe der Erfindung war es daher, ein Filter und ein Verfahren zur Ozonentfernung zur Verfügung zu stellen, bei denen die genannten Nachteile nicht auftreten.

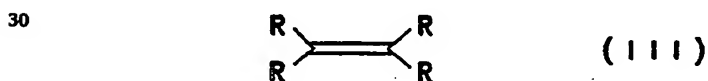
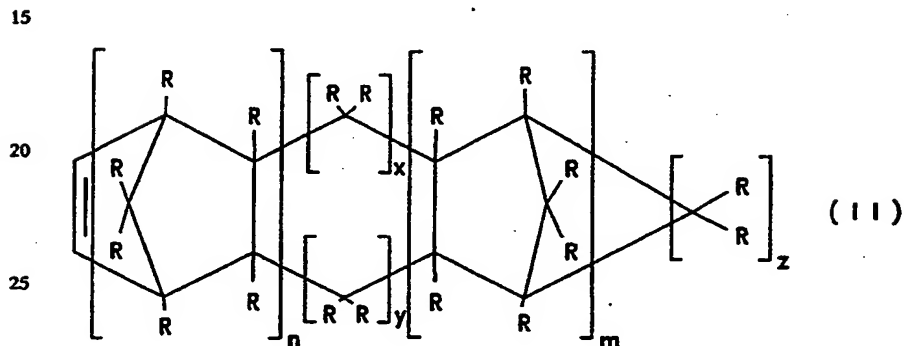
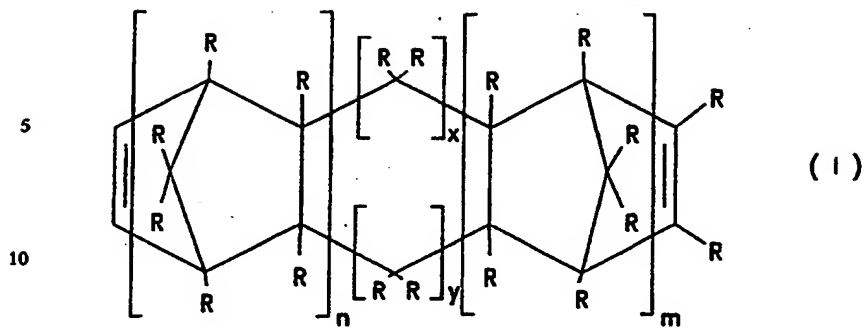
Die Erfindung betrifft ein Filter auf Polymerbasis zur Entfernung von Ozon aus Gasen und Flüssigkeiten, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerbasis aus einem ungesättigten Cycloolefinpolymer oder -copolymer mit wiederkehrenden Einheiten auf der Basis von Verbindungen der Formeln (I), (II) oder (III)



worin die Reste R unabhängig voneinander Wasserstoffatome, Halogenatome,  $C_1 - C_{20}$ -Alkylgruppen,  $C_2 - C_{20}$ -Alkenylgruppen oder  $C_6 - C_{20}$ -Arylgruppen bedeuten und n, m, x, y und z gleich oder verschieden sind und 0, 1, 2, 3, 4 oder 5 sind.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Entfernung von Ozon aus Gasen, bei welchem ein Filter aus einem ungesättigtem Cycloolefinhomo- oder copolymer mit wiederkehrenden Einheiten auf Basis der Verbindungen der Formeln (I), (II) oder (III) als ozonzersetzende Verbindung eingesetzt wird, wobei das Gas oder die Flüssigkeit mit der Oberfläche des Filtermaterials in Kontakt gebracht wird.

Die Polymerbasis für das Filter zur Entfernung von Ozon aus Gasen und Flüssigkeiten besteht aus einem ungesättigten Cycloolefinpolymer oder -copolymer mit wiederkehrenden Einheiten auf der Basis von Verbindungen der Formeln (I), (II) oder (III)



35 worin die Reste R unabhängig voneinander Wasserstoffatome, Halogenatome, C<sub>1</sub> — C<sub>20</sub>-Alkylgruppen, C<sub>2</sub> — C<sub>20</sub>-Alkenylgruppen oder C<sub>6</sub> — C<sub>20</sub>-Arylgruppen bedeuten und n, m, x, y und z gleich oder verschieden sind und 0, 1, 2, 3, 4 oder 5 sind.

Wird kein Diolefin der Formel I eingesetzt, ist mindestens eines der Monomere der Formeln II bis III mit einem ungesättigtem (olefinischem) Rest substituiert, wobei dieser Rest mit der Grundstruktur oder sich selbst einen oder mehrere Ringe bilden kann. Zwei Reste R können Ringe bilden, die gesättigt oder ungesättigt sein können. Zwei Reste R, welche sich am gleichen C-Atom befinden, können eine Doppelbindung (=CR'R'') bedeuten, welche ihrerseits durch Reste R substituiert ist (z. B. Ethylidennorbornen).

Als Cycloolefin bevorzugt werden Norbornen und dessen höhere Homologe (z. B. Tetracyclododecen), sowie deren Derivate. Diese sind durch Diels-Alder-Reaktion zugänglich. Besonders bevorzugt sind Norbornen und Tetracyclododecen.

Als Diolefine besonders bevorzugt sind Norbornadien, Dicyclopentadien, 5-Ethylidennorbornen-2 und 5-iso-Propenylnorbornen-2.

Bevorzugte acyclische Olefine sind Ethylen und Propylen.

Bevorzugte Comonomer-Kombinationen sind in der Tabelle 1 aufgelistet:

| Variante            | Cyclische Diolefine  | Cycloolefine   | Acyclische Diolefine              | Acyclische Olefine                     |
|---------------------|--|--|-----------------------------------|--|
| 1 (bevorzugt)       | X  |  |                                   |  |
| 2 (bevorzugt)       | X  |  |                                   | X                                      |
| 3 (bevorzugt)       | X  | X  |                                   |  |
| 4 (bevorzugt)       | X  | X  |                                   | X                                      |
| 5                   |  | X  | X                                 |  |
| 6                   |  | X  | X                                 | X                                      |
|                     |  |  |                                   |  |
| Bevorzugte Monomere | Norbornadien<br>5-Vinylnorbornen<br>5-Ethylidennorbornen<br>5-iso-Propenyl-norbornen<br>Dicyclopentadien<br>3-, 4-, 5-Vinyl-cyclohexan | Norbornen<br>5-Methylnorbornen<br>Tetracyclododecen<br>Cyclopenten | 1,4- und 1,5-Hexadien<br>Butadien | Ethylen<br>Propylen<br>Buten<br>Styrol |

Das Polymer besteht zu 0,1 bis 100 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge der Monomeren (bevorzugt 20 bis 95 Gew.-%, besonders bevorzugt 50 bis 90 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 70 bis 85 Gew.-%), mindestens aus einem Monomer der Formel I und II, wobei cyclische Diolefine bevorzugt werden und 0 bis 99,9 Gew.-% aus einem Monomer der Formel III.

Die ungesättigten Cycloolefincopolymere werden hergestellt durch Polymerisation von cyclischen oder acyclischen Diolefinen, wobei acyclische Diolefine mit Cycloolefinen copolymerisiert werden müssen, cyclische Diolefine können mit Cycloolefinen copolymerisiert werden. In beiden Varianten kann darüberhinaus mit acyclischen Olefinen copolymerisiert werden. Wichtig ist eine Glas temperatur oberhalb Raumtemperatur, bevorzugt über 70°C, besonders bevorzugt über 100°C.

Zur Polymerisation können Übergangsmetalle als Katalysator verwendet werden. Titan- und Palladiumkatalysatoren sind besonders geeignet.

#### Polymerisationsbeispiel 1

Ein sauberer und trockener 1,5-dm<sup>3</sup>-Polymerisationsreaktor mit Rührer wurde mit Stickstoff gespült und dann mit einer Lösung von 258 g Norbornadien in 300 cm<sup>3</sup> Toluol gefüllt. Unter Rühren wurde dann der Reaktor auf eine Temperatur von 90°C gebracht. Danach wurden 20 cm<sup>3</sup> toluolische Methylalumoxanlösung (10 Gew.-% Methylalumoxan mit einer Molmasse von 1300 g/mol nach kryoskopischer Bestimmung) in den Reaktor dosiert und die Mischung 15 min bei 90°C gerührt. Parallel dazu wurden 5,2 mg Isopropyliden(cyclopentadienyl)(1-indenyl)zirkoniumdichlorid in 20 cm<sup>3</sup> toluolischer Methylalumoxanlösung gelöst und durch 15 minütiges Stehenlassen voraktiviert. Dann wurde die Lösung des Komplexes in den Reaktor dosiert. Unter Rühren (750 UPM) wurde dann 2 Stunden bei 90°C polymerisiert. Dann wurde der Reaktorinhalt schnell in ein Rührgefäß abgelassen, in dem 5 cm<sup>3</sup> Isopropanol vorgelegt waren. Diese Mischung wurde mit 2 dm<sup>3</sup> Aceton versetzt, 10 min gerührt und dann der suspendierte Feststoff abfiltriert. Das abfiltrierte Polymer wurde dann in 300 cm einer Mischung aus zwei Teilen einer 1-normalen Salzsäure und einem Teil Ethanol gegeben und diese Suspension 2 Stunden gerührt. Das Polymer wurde dann erneut filtriert, mit Wasser gewaschen und bei 60°C und 0,2 bar 15 Stunden getrocknet. Es wurde eine Produktmenge von 2,9 g erhalten. Das polymere Produkt wies weder nach DSC-Messung noch bei mikroskopischer Untersuchung eine Erweichungstemperatur unterhalb der Zersetzungstemperatur auf (ca. 200°C). Die Jodzahl betrug 1 59 g Jod/100 g.

## Polymerisationsbeispiel 2

Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch wurde als Metalloc n 5,5 mg 4-Cyclopentadienyl-4,7,7-trimethyl-tetrahydroindenyl-zirkondichlorid verwendet. Es wurden 4,6 g Polymer erhalten. Das polymere Produkt wies weder nach DSC-Messung noch bei mikroskopischer Untersuchung eine Erweichungstemperatur unterhalb der Zersetzungstemperatur auf (ca. 200°C). Die Jodzahl betrug 203 g Jod/100 g.

Zur Herstellung eines Filters können die Polymere als Pulver, Fasern, Folien oder andere Formkörper eingesetzt werden. Durch geeignete Verfahren lassen sich Filter auch mit besonders großer Oberfläche herstellen, beispielsweise mit Gitter- oder Wabenstruktur. Die zu verwendenden Pulver besitzen handelsübliche Teilengrößen, wobei auch Granulate verwendbar sind. Wichtig hierbei ist es, daß das zu behandelnde Gas oder die Flüssigkeit durch das Pulver, beispielsweise in Form eines Festbettes, ohne Störung durchgeleitet werden kann. Werden die Polymere als Fasern verwendet, werden diese als Stapelfasern, Nadelfilz, "non woven" Material, Kardenband oder Gewebe eingesetzt. Auch Folien oder Folienschnipsel können in geeigneter Form Verwendung finden.

Der ozonhaltige Gasstrom oder die Flüssigkeit kann bei jeder Temperatur, die unterhalb des Erweichungspunktes der Polymeren liegt, mit dem Filtermaterial gemäß der Erfindung behandelt werden. Im allgemeinen liegt die Temperatur im Bereich von -10 bis +80°C, vorzugsweise 0 bis 50°C.

Die Entfernung des Ozons erfolgt im allgemeinen quantitativ, wobei die Reaktionszeiten von der Strömungsgeschwindigkeit des zu behandelnden Mediums und der Oberfläche des Filterguts und/oder der Schütthöhe bei Pulvern abhängig ist. Im allgemeinen beträgt die Verweilzeit im Filter 0,1 Sekunden bis 10 Minuten, vorzugsweise 0,5 Sekunden bis 1 Minute. Die Grenzwerte können aber auch überschritten werden. Bei der Entfernung des Ozons aus dem Gas- oder Flüssigkeitsstrom werden keine flüchtigen Produkte gebildet.

Das Filtermaterial auf Basis von ungesättigter Cycloolefinhomo- oder copolymerer kann im allgemeinen als unverschnittenes Material eingesetzt werden. Möglich ist aber auch der Zusatz von üblichen Füllstoffen, wie Kreide, Talk, Ton, Glimmer, und/oder faserförmigen Verstärkungsmitteln, wie Glas- und Kohlenstofffasern, Whiskers, sowie weiteren üblichen Zusatzstoffen und Verarbeitungshilfsmitteln, beispielsweise Gleitmitteln, Trennmitteln, Antioxidantien, UV-Stabilisatoren.

Das Filter gemäß der Erfindung kann bei allen ozonhaltigen Gasströmen und Flüssigkeiten verwendet werden. So findet es beispielsweise Anwendung bei der Beseitigung des bei der Sterilisation verwendeten oder aus einem Kopiergerät entstandenen Ozons, ferner zur Entfernung und Unschädlichmachung von Ozon in Flüssigkeiten.

## Beispiele

Das in den Beispielen als Ausgangsstoff benötigte Ozon wurde in einem handelsüblichen Ozonerzeuger hergestellt, der mit reinem Sauerstoff gespeist wurde.

Die Ozonkonzentration wurde mit einem Meßgerät ®Horiba APOA 350E (Jörg) auf UV-Photometerbasis bestimmt. Anschließend wurde das Ozon-Sauerstoff-Gemisch mit Luft oder Argon bis zu den genannten Konzentrationen verdünnt. Da bekannt ist, daß sich Ozon in Wasser und in feuchten Gasen langsam zersetzt, wurden die zur Verdünnung eingesetzten Gase getrocknet. Nach der Verdünnung wurde der Gasstrom geteilt. Ein Teil wurde durch ein Leerrohr, ein anderer durch ein entsprechendes, mit dem Filtermaterial gefülltes vertikales Rohr geleitet. Um das Polymer aufnehmen zu können, war das Glasrohr am unteren Ende mit einer porösen Glasplatte (Fritte) verschlossen. Die Strömungsgeschwindigkeiten wurden so reguliert, daß pro Zeiteinheit gleiche Volumina durch die beiden Rohre strömten.

In ein Glasrohr mit einem Durchmesser von ca. 25 mm, das am unteren Ende mit einer Glasfritte verschlossen war, wurden verschiedene Mengen des Polymers gemäß Polymerisationsbeispiel 1 eingefüllt. Durch dieses Pulverbett wurde der ozonhaltige Gasstrom geleitet. Dabei wurden nacheinander die Strömungsgeschwindigkeiten und die Ozonkonzentration eingestellt. Gemessen wurde über den jeweils in der Tabelle angegebenen Zeitraum.

Tabelle 2

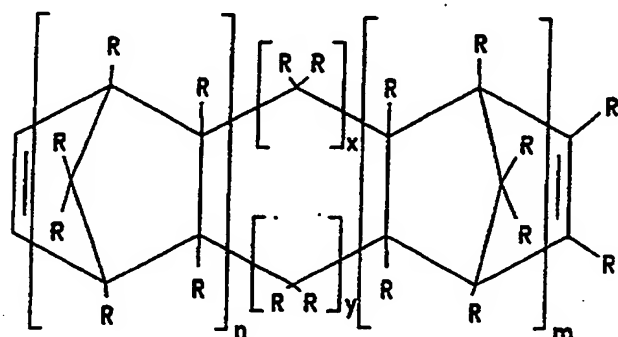
| Vol. Strom<br>[l/h] | Zeit (h) | Einwaage<br>[g] | Ozonkonzentration<br>(mg/m <sup>3</sup> ) | Ozonkonzentration<br>nach Filter (mg/m <sup>3</sup> ) |
|---------------------|----------|-----------------|---|---|
| 50                  | 2        | 0,9             | 0,2                                       | 1)  |
| 110                 | 24       | 1,2             | 0,66                                      | -   |
| 110*                | 24*      | 1,2*            | 0,50*                                     | -   |

1) nicht nachweisbar

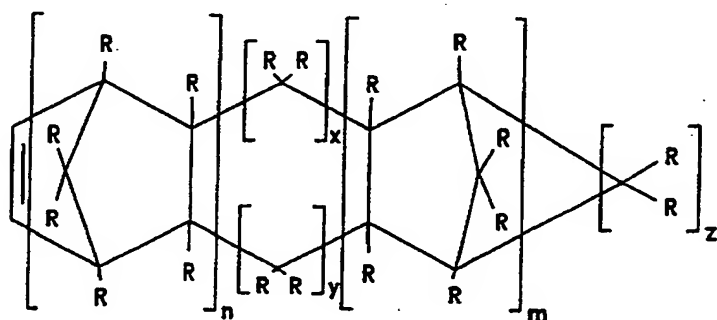


## Patentansprüche

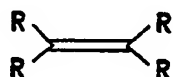
1. Filtermaterial auf Polymerbasis zur Entfernung von Ozon aus Gasen und Flüssigkeiten, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerbasis aus einem ungesättigten Cycloolefinpolymer oder -copolymer mit wiederkehrenden Einheiten auf der Basis von Verbindungen der Formeln (I), (II) oder (III)



(I)



(II)

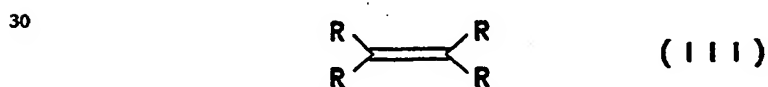
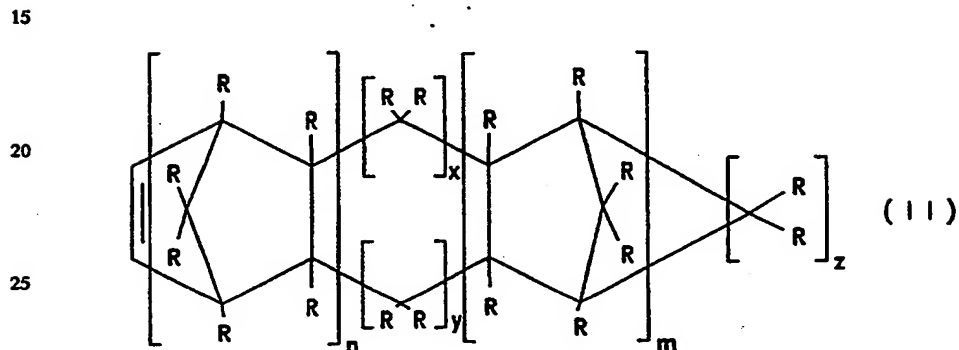
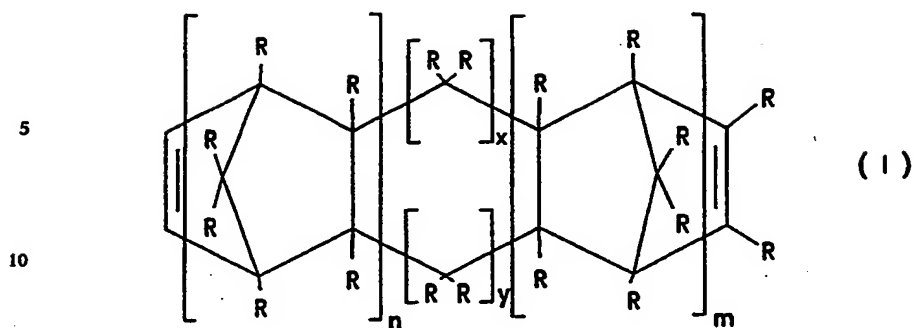


(III)

worin die Reste R unabhängig voneinander Wasserstoffatome, Halogenatome,  $C_1-C_{20}$ -Alkylgruppen,  $C_2-C_{20}$ -Alkenylgruppen oder  $C_6-C_{20}$ -Arylgruppen bedeuten und n, m, x, y und z gleich oder verschieden sind und 0, 1, 2, 3, 4 oder 5 sind.

2. Filtermaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerbasis eine Molmasse von 2000 bis 2 000 000 hat.

3. Verfahren zur Entfernung von Ozon aus Gasen und Flüssigkeiten mittels eines Filters auf Basis eines Polymers, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer aus einem ungesättigten Cycloolefinpolymer oder -copolymer mit wiederkehrenden Einheiten auf der Basis von Verbindungen der Formeln (I), (II) oder (III)



35 worin die Reste R unabhängig voneinander Wasserstoffatome, Halogenatome,  $C_1-C_{20}$ -Alkylgruppen,  $C_2-C_{20}$ -Alkenylgruppen oder  $C_6-C_{20}$ -Arylgruppen bedeuten und n, m, x, y und z gleich oder verschieden sind und 0, 1, 2, 3, 4 oder 5 sind.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlungstemperatur  $-10$  bis  $+80^\circ C$  beträgt.

40 5. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlungszeit 0,1 Sekunden bis 10 Minuten beträgt.

6. Verwendung des Filtermaterials nach Anspruch 1 zur Herstellung eines ozonentfernenden Filters für Gase und Flüssigkeiten.

7. Verwendung nach Anspruch 6 in Form von Pulvern, Fasern, Folien oder Formkörpern.

45

50

55

60

65